

POLYORGANOSILOXANE EXPANDABLE MATERIAL, FOAM AND METHOD FOR PRODUCING THE FOAM

Publication number: JP2002114860

Publication date: 2002-04-16

Inventor: SAWADA MAKOTO; HIRAI NOBUO; OOTASHIRO KOJU

Applicant: GE TOSHIBA SILICONES CO LTD

Classification:

- International: *C08J9/02; B29C45/00; C08J9/12; C08K5/14; C08L39/00; C08L83/05; C08L83/07; C08L101/12; B29K83/00; B29K105/04; B29C45/00; C08J9/00; C08K5/00; C08L39/00; C08L83/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08J9/02; B29C45/00; C08K5/14; C08L39/00; C08L83/05; C08L83/07; C08L101/12; B29K83/00; B29K105/04*

- European:

Application number: JP20010137435 20010508

Priority number(s): JP20010137435 20010508; JP20000233265 20000801

Report a data error here

Abstract of JP2002114860

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyorganosiloxane expandable material suitable for molding, especially injection molding, and capable of easily and safely forming a foam having uniform cells, to provide a foam obtained from the expandable material by molding, and to provide a method for producing such a foam. **SOLUTION:** This polyorganosiloxane expandable material is characterized by comprising (A) an alkenyl group-containing polyorganosiloxane, (B) (B1) a combination of (i) a polyorganohydrogensiloxane with (ii) a platinum compound or (B2) an organic peroxide, (C) absorptive polymer powder and (D) water absorbed in the component C. The 2nd objective method for producing a foam comprises molding the expandable material. The 3rd objective foam is obtained by the above method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-114860
(P2002-114860A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 9/02	C F H	C 0 8 J 9/02	C F H 4 F 0 7 4
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 2 0 6
C 0 8 K 5/14		C 0 8 K 5/14	4 J 0 0 2
C 0 8 L 39/00		C 0 8 L 39/00	
83/05		83/05	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-137435 (P2001-137435)
(22) 出願日 平成13年5月8日 (2001.5.8)
(31) 優先権主張番号 特願2000-233265 (P2000-233265)
(32) 優先日 平成12年8月1日 (2000.8.1)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000221111
ジーイー東芝シリコン株式会社
東京都港区六本木6丁目2番31号
(72) 発明者 澤田 誠
東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー
東芝シリコン株式会社内
(72) 発明者 平井 信男
東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー
東芝シリコン株式会社内
(74) 代理人 100078662
弁理士 津国 肇 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン発泡材、発泡体およびその製造方法

(57) 【要約】

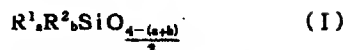
【課題】 型成形、特に射出成形に適し、均一な気泡を有する発泡体を、容易に、かつ安全に形成しうるポリオルガノシロキサン発泡材；ならびに該発泡材から型成形によって得られた発泡体、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) アルケニル基含有ポリオルガノシロキサン；(B) (B1)、すなわち (i) ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと (ii) 白金化合物の組合せ、または (B2) 有機過酸化物；(C) 吸収性ポリマー粉末；および (D) (C) に吸収されている水を含むことを特徴とするポリオルガノシロキサン発泡材；それを型成形する工程を含む、発泡体の製造方法；および該方法によって得られた発泡体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 一般式：

【化1】

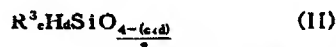


(式中、 R^1 は、アルケニル基を表し； R^2 は、たがいに同一でも相異なっているもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； a は、1または2の整数を表し、 b は、0～2の整数を表し、 $a+b$ は、1～3の整数である)で示される単位を、分子中に少なくとも2個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 下記の(B1)、すなわち(i)と(ii)の組合せ；または(B2)から選ばれる、(A)を硬化させるための化学物質：

(B1) (i) 一般式：

【化2】



(式中、 R^3 は、たがいに同一でも相異なっているもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； c は、0～2の整数を表し、 d は、1または2の整数を表し、 $c+d$ は、1～3の整数である)で示される単位を、分子中に少なくとも3個有するポリオルガノヒドロジェンシロキサン、(A)成分のアルケニル基1個に対する、ケイ素原子に結合した水素原子の量が、0.5～5個になる量；

(ii) 白金化合物、触媒量；

(B2) 有機過酸化物 0.1～10重量部；

(C) 吸水性ポリマー粉末 0.001～20重量部；
ならびに

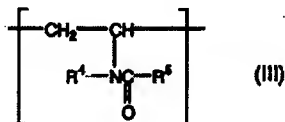
(D) (C)に吸収されている水 0.5～500重量部を含むことを特徴とするポリオルガノシロキサン発泡材。

【請求項2】 (A)の平均重合度が、50～2,000である、請求項1記載の発泡材。

【請求項3】 (C)の平均粒子径が、1～500 μm である、請求項1または2記載の発泡材。

【請求項4】 (C)が、一般式：

【化3】



(式中、 R^4 及び R^5 は、たがいに独立して、水素原子又はメチル基を表す)で示されるN-ビニルカルボンアミド繰返し単位から主としてなる架橋ポリマーである、請求項1～3のいずれか1項記載の発泡材。

【請求項5】 (C)が、N-ビニルアセトアミド繰返

し単位および架橋性単位を含む架橋ポリマーである、請求項4記載の発泡材。

【請求項6】 さらに、(E)界面活性剤を10重量部以下含む、請求項1～5のいずれか1項記載の発泡材。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項記載の発泡材を、型成形する工程を含む、発泡体の製造方法。

【請求項8】 型成形後に加熱する工程を加える、請求項7記載の発泡体の製造方法。

【請求項9】 (C)として請求項4記載の架橋ポリマーを用い、加熱温度が220～350℃である、請求項8記載の製造方法。

【請求項10】 型成形が、射出成形である、請求項6～9のいずれか1項記載の製造方法。

【請求項11】 請求項6～10のいずれか1項記載の製造方法によって得られた発泡体。

【請求項12】 スポンジロールである、請求項11記載の発泡体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリオルガノシロキサン発泡材に関し、さらに詳しくは、型成形し、それと同時に、または型成形後に、加熱することによって発泡、硬化させることにより、高い発泡圧を生じることなく、均一な気泡を有する任意の形状の発泡体が容易に得られるポリオルガノシロキサン発泡材；ならびに該発泡材から型成形によって得られた発泡体、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】硬化して発泡体を形成するポリオルガノシロキサン発泡材については、すでに各種のものが知られている。それらの発泡機構としては、次のようなものがある。

【0003】(1) ゴム状に硬化しうるポリオルガノシロキサン組成物に、発泡剤を配合して、該発泡剤の熱分解によって発泡体を得るものであって、シート状またはバルク状の発泡体得られ、該発泡体が、必要な形状のものを得るための加工工程に供される。ベースポリマーとしては、主として高分子量のポリジオルガノシロキサンが用いられ、硬化機構としては、主として有機過酸化物によるラジカル架橋反応が用いられる。発泡剤としては、アゾビスイソブチロニトリルのように、熱分解によって毒性の生成物を生ずるものや、不均一な発泡状態しか得られないものが用いられるという難点があり、さらに、後述のような加工上の煩雑さがある。

【0004】(2) ベースポリマーとして液状ポリオルガノシロキサンを用い、硬化の際に脱水素反応を伴う硬化機構のポリオルガノシロキサン組成物を硬化させて、その際に発生する水素ガスを系中に取り込んで発泡体を得るものであって、組成が単純であり、有機発泡剤を用いる場合のように有毒な分解生成物を生じないな

ど、多くの利点を有している。そのため、ポリシロキサン固有の耐熱性、耐寒性および耐候性に加えて、取扱いやすいことから、ゴム状弾性を有する発泡体として広く用いられている。

【0005】そのような発泡体は、いろいろな形状に加工されて使用されるが、その加工法としては、シート状またはバルク状に一次加工された発泡体を、切断するなどの二次加工を経て所望の形状を得る方法；ならびに所望の形状が得られるように加工された型に硬化前の材料を流し込み、型内で発泡硬化させる型成形が一般的である。

【0006】シート状またはバルク状に一次加工された発泡体を、切断するなどの二次加工を経て所望の形状を得る方法は、加工が二工程となり複雑であり、また、二次加工の際に材料ロスが発生することが、コスト上昇の要因となる。さらに、二次加工の際に発生する廃棄物の処理方法のような環境保全上の問題などから、型成形による加工が望ましい。

【0007】発泡性の液状ポリオルガノシロキサン組成物として、次のようなものが公知である。

【0008】特開昭51-46352号公報には、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを白金系触媒で硬化させて、その際に生成する水素ガスによって発泡体を形成する機構の発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。さらに、この発泡機構を改良した提案がなされている。すなわち、特開平4-88034号公報には、上記のシラノール基含有ポリオルガノシロキサンとして、

(1) 両末端のケイ素原子にヒドロキシル基が結合した直鎖状ポリオルガノシロキサン、(2) 中間のケイ素原子のみにヒドロキシル基が結合した直鎖状ポリオルガノシロキサンおよび(3) シラノール基含有分岐状ポリオルガノシロキサンを用いる発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示され、特開平5-1169号公報には、上記の(1)および(2)をアルコールと併用するポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0009】特開昭54-135865号公報には、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを白金系触媒の存在下にヒドロシリル化させる反応機構により、架橋してゴム状弾性体を得る際に、水を共存させて、該ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと水との反応で発生した水素ガスによって発泡体を形成させる、発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。この発泡機構を改良し、発泡倍率を向上させたものとして、特開平2-91131号公報には、水の代わりに水とアルコールの混合物を用いた発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示され、さらに、特開平5-70692号公報には、水の代わりに液状アルコールを用い、フッ素化シリコン気泡安定剤を配合する発泡性ポリオルガノシロキサン組成

物が開示されている。

【0010】特開昭57-180641号公報には、シラノール基含有ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンおよびアミノキシ化合物を含む、発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0011】これらの発泡性ポリオルガノシロキサン組成物では、組成物自身の泡保持性が不十分であるため、発泡倍率を向上させるために、水素ガスの発生に対して架橋反応を早くする必要があり、発泡の最終段階で気泡を連通化させることができず、架橋が終了した後も発生した水素ガスは系中にとどまるため、型内で発泡硬化させた場合、高い発泡圧が生じる。また、水素ガス発生に対して架橋反応が早く、発泡途中での組成物の粘度変化が大きいため、生成する気泡の大きさ、形状が揃いになりやすく、均一な気泡を有する発泡体を得られない。さらに、発泡途中での組成物の粘度増加により、型内で発泡硬化させる場合、流れ性の不足により充填不足になりやすく、所定の形状の発泡体を得るためには、過剰量の組成物を型内に流し込む必要があり、十分な発泡倍率が得られないため、柔軟な発泡体を得られない。また、場所により柔軟性が異なるなど、製造装置上、特性上の問題があり、用途が制約されている。

【0012】特開平7-196832号公報および特開平8-337670号公報には、ケイ素原子に結合したフェニル基を分子中に少なくとも1個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを、白金触媒の存在下にヒドロシリル化させる反応機構により、架橋してゴム状弾性体を得る際にアルコールを共存させて、該ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとアルコールの反応で発生した水素ガスを系中に取り込み、発泡体を形成させる発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

【0013】この発泡性ポリオルガノシロキサン組成物は整泡性に優れ、均一で高発泡倍率の柔軟な発泡体を得られるものの、発熱を伴う反応であるため、発泡、硬化の際の自己発熱により発泡体がレジン化する場合がある。また、この発泡体は、高温に長時間暴露することにより柔軟性が失われてしまう傾向があり、使用される用途が制約されている。

【0014】これらの問題点を解決するものとして、特開平11-130963号公報には、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとの付加反応によって硬化させる系で、該アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンに、ケイ素原子に結合するフェニル基を導入するとともに、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンを過剰に用い、かつ水と1価または多価アルコールを用いる発泡性ポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。該組成物は、型成形に適しているため加工性に優れ、かつ耐熱性を有する

発泡体を与えるが、発泡の際に水素を発生するために安全上の配慮が必要なおうに、表面付近を含めたセルの均一性の点では、さらに優れたものが求められるようになってきている。

【0015】一方、ポリオルガノシロキサンに吸水性樹脂を組み合わせる技術としては、特開昭61-236856号公報に、シリコーンゴム、シロキサン・ポリエーテル共重合体のような親水性または水溶性のオルガノシランまたはオルガノシロキサンおよび吸水性ポリマーからなる吸水性シリコーンゴム組成物が開示されている。特開昭62-89764号公報には、ゴム状に硬化する液状シリコーンゴム組成物に、アクリル酸系ポリマーを配合した、安定な吸水性を示す硬化物を与える吸水性組成物が開示されている。特開昭63-196630号公報には、シリコーンゴムと水膨潤性樹脂を組み合わせ、畜冷体として利用することが開示されている。特開平2-45566号公報には、付加反応硬化型シリコーンゴムにアクリル系吸水性ポリマーを配合して、歯科用印象材として用いる際の濡れ性を向上させることが開示されている。特開平2-64160号公報には、アミノキシ型シリコーンゴムに吸水性ポリマーを配合して、水による膨潤性の大きいシリコーンゴムが得られることが開示されている。しかしながら、これらの吸水性ポリマーを配合した未硬化のシリコーンゴム組成物を、発泡材として用いることは、開示されていない。また、国際公開WO97/38048号公報および特開2000-95891号公報には、非架橋または架橋ポリオレフィン系樹脂および親水性ポリマーを含有する含水ポリオレフィン樹脂組成物を、加圧した後、低圧雰囲気中に放出して予備発泡粒子を製造し、これを加熱して融着させることによる、発泡成形品の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報には、これをポリオルガノシロキサン系のベースポリマーに適用することは記載されていない。

【0016】さらに、この種のポリオルガノシロキサン発泡材から得られる発泡体を、OA機器の定着ロールなどの用途に用いる場合、高温における圧縮永久ひずみが小さいことが求められてきている。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、毒性を有する副生成物を生ずる発泡剤を用いることなく、型成形、特に射出成形に適し、均一な気泡を有する発泡体を、容易に、かつ安全に形成しうるポリオルガノシロキサン発泡材、特に好ましくは、上記の特徴に加えて、高温における圧縮永久ひずみが小さい発泡体を与える発泡材；ならびに該組成物から型成形によって得られる発泡体、およびその製造方法を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために検討を重ねた結果、予期しなかった

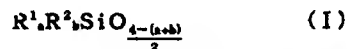
ことに、ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとして、付加反応またはラジカル反応によって硬化してゴム状弾性体を形成する配合物に、水を吸収した吸水性ポリマーを配合し、これを型成形し、場合によっては型成形の後にさらに加熱する工程を加えることによって、その目的を達成しうることを見出して、本発明を完成するに至った。さらに、上記吸水性ポリマーとして、N-ビニルカルボン酸アミド繰返し単位から主としてなる架橋ポリマーを用いることにより、高温における圧縮永久ひずみが小さい発泡体が得られることを見出した。

【0019】すなわち、本発明のポリオルガノシロキサン発泡材は、

(A) 一般式：

【0020】

【化4】



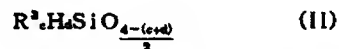
【0021】(式中、 R^1 は、アルケニル基を表し； R^2 は、たがいに同一でも相異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； a は、1または2の整数を表し、 b は、0～2の整数を表し、 $a+b$ は、1～3の整数である)で示される単位を、分子中に少なくとも2個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサン100重量部；

(B) 下記の(B1)、すなわち(i)と(ii)の組合せ；または(B2)から選ばれる、(A)を硬化させるための化学物質；

(B1) (i) 一般式：

【0022】

【化5】



【0023】(式中、 R^3 は、たがいに同一でも相異なってもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； c は、0～2の整数を表し、 d は、1または2の整数を表し、 $c+d$ は、1～3の整数である)で示される単位を、分子中に少なくとも3個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(A)成分のアルケニル基1個に対する、ケイ素原子に結合した水素原子の量が、0.5～5個になる量；

(ii) 白金化合物、触媒量；

(B2) 有機過酸化物 0.1～10重量部；

(C) 吸水性ポリマー粉末 0.001～20重量部；ならびに

(D) (C)に吸収されている水 0.5～500重量部を含むことを特徴とする。

【0024】また、本発明の発泡体の製造方法は、前記のポリオルガノシロキサン発泡材を、型成形により、場合によっては型成形の後にさらに加熱する工程を加えて、発泡体を得る方法であり、本発明の発泡体は、その

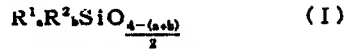
ようにして得られた、ポリオルガノシロキサン架橋体を主成分とする発泡体である。特に、(C)成分としてビニルカルボン酸アミド繰返し単位から主としてなる架橋ポリマーを用いて、後述のような高温加熱により、圧縮永久ひずみ特性の優れた発泡体を得られる。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる(A)成分は、一般式：

【0026】

【化6】



【0027】(式中、 R^1 、 R^2 、 a および b は、前述のとおり)で示される単位を、分子中に少なくとも2個有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンである。該(A)成分は、本発明の組成物のベースポリマーであり、ケイ素原子に結合したアルケニル基が、(i)成分中のケイ素原子に結合した水素原子とのヒドロシリル化反応(付加反応)により、または(B2)成分である有機過酸化物の熱分解によって生ずるラジカルの攻撃を受けて、架橋を行うとともに、他の成分との連携により発泡体に強度を付与する成分である。

【0028】(A)成分としては、上記の(I)式で表される単位を、分子中に少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンであれば、その分子構造に特に制限はなく、直鎖状、環状、分岐状のシロキサン骨格を有するものが使用されるが、合成のしやすさ、および組成物に優れたゴム弾性と機械的性質を付与する点から、直鎖状のものか、直鎖状と分岐状のアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンを併用することが好ましい。平均重合度、すなわち分子中のケイ素原子の平均数は、特に限定されないが、通常、30~10,000の範囲である。重合度が30未満では、硬化によって得られた発泡体の機械的性質が十分でなく、10,000を超えると、未硬化状態における取扱いが困難となる。(A)成分の好ましい平均重合度と、ケイ素原子に結合した有機基中の R^1 の比率は、目的とするポリオルガノシロキサン発泡材の性質や用途によって異なる。

【0029】常温で流動性を示し、射出成形のような量産に適した成形方法に適合する発泡材を得るには、発泡材が適切な粘性を示し、かつ硬化して得られる発泡体が優れた機械的性質を有する必要から、用いる(A)成分は、平均重合度が50~2,000の、常温で液状のものが好ましく、平均重合度が200~1,000のものがさらに好ましい。また、特に優れた機械的性質を有する発泡体を得るために、(A)成分として、直鎖状の液状ポリオルガノシロキサンと、分岐状のシロキサン構造を有する樹脂状のものを併用することもできる。

【0030】発泡材が固体であり、ロールによって素練りした後に成形するものは、優れた機械的強度を示すこ

とから、用いる(A)成分は、平均重合度が3,000~8,000のものが好ましく、平均重合度が5,000~7,000のものがさらに好ましい。 R^1 は、発泡体が良好な硬化性と耐熱性を兼ね備えることから、ケイ素原子に結合した全有機基中の0.02~5モル%が好ましく、0.05~0.5モル%がさらに好ましい。また、発泡体に優れた引裂強さを与えるために、分子中に R^1 を有さないポリオルガノシロキサンと、 R^1 を有するポリオルガノシロキサンを混合して、平均して上記の値にしたものを用いても差支えない。

【0031】 R^1 としてはビニル、アリル、ブテニルなどが例示され、合成が容易なことからビニル基が好ましい。 R^2 としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルのような、直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルのようなアラルキル基；フェニルのようなアリール基；ならびにクロロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、クロロフェニルのような置換された1価の炭化水素基が例示され、合成および取扱いが容易なことから、メチル基が好ましい。 a 、 b は、それぞれ前述のとおりであり、合成が容易なことから、 a が1であることが好ましい。

【0032】このような(I)式で表される単位は、分子末端、分子中間のいずれに存在してもよいが、硬化して得られる発泡体に良好な機械的性質を付与するには、少なくともその一部は分子末端に、たとえば $R^1R^2SiO_{1/2}$ 単位のような形式で存在することが好ましい。

【0033】(A)成分中の(I)式で表される単位以外のシロキサン単位において、ケイ素原子に結合した有機基は、たがいに同一でも相異なってもよく、 R^2 として例示したものと同様の1価の置換または非置換の炭化水素基が例示される。(A)成分のケイ素原子に結合した有機基として、前述の R^1 は別にして、合成および取扱いが容易なことから、85モル%以上がメチル基であることが好ましく、実質的にすべてがメチル基であることがさらに好ましい。

【0034】本発明の発泡材から発泡体を得るには、該発泡材中の(A)成分を、(B)の作用によって架橋させる。架橋は、次の(1)または(2)の反応によって行うことができるが、これらと他の反応を併用することもできる。

【0035】(1)付加反応：(B)として(B1)、すなわち、架橋剤である(i)成分と、反応触媒である(ii)成分を組み合わせて用い、(i)成分中のヒドロシリル基と、(A)成分中の R^1 との間の付加反応によって架橋体が形成される。(A)成分としては、比較的低分子量の、常温で液状のものをを用いても、より高分子量のものをを用いてもよいが、所望の発泡体を容易に形成できることから、液状のもの、たとえば前述のように、

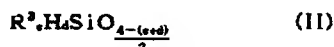
平均重合度が50～2,000のものをを用いることが好ましい。

【0036】(2)ラジカル反応：(B)として(B2)成分を用い、その熱分解によって生成するラジカルにより、(A)成分のR¹と、他の分子のケイ素原子に結合した有機基の間の架橋反応によって架橋体が形成される。(A)成分としては、付加反応の場合と同様に、常温で液状のものが好ましい。

【0037】本発明に用いられる(i)成分は、一般式：

【0038】

【化7】



【0039】(式中、R³、cおよびdは、前述のとおり)で表される単位を、1分子中に少なくとも3個有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンであり、ケイ素原子に結合した水素原子が、(A)成分中のアルケニル基とのヒドロシリル反応を行う架橋剤として寄与する。

【0040】(i)成分としては、1分子中にケイ素原子に直接結合した水素原子を有する単位を、分子中に少なくとも3個有するものであれば、その分子構造に特に制限はなく、直鎖状、環状、分岐状のシロキサン骨格を有するものが使用されうるが、合成のしやすさから直鎖状のものが好ましく、また機械的強度に優れた発泡体を得るためには、(i)成分の少なくとも一部として、R³₂HSiO_{1/2}単位とSiO₂単位からなるポリオルガノヒドロジェンシロキサンを用いることが好ましい。

【0041】R³は、たがいに同一でも相異なっているもよく、脂肪族不飽和結合を有しない置換または非置換の1価の炭化水素基であり、このような基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルのような、直鎖状または分岐状のアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；フェニルのようなアリール基；ならびにクロロメチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、クロロフェニルのような置換された1価の炭化水素基が例示され、合成のしやすさからメチル基が好ましい。c、dは、それぞれ前述のとおりであり、合成が容易なことから、dが1であることが好ましい。

【0042】(i)成分中の(II)式で表される単位以外のシロキサン単位において、ケイ素原子に結合した有機基は、たがいに同一でも相異なっているもよく、R³と同様なものが例示され、合成のしやすさから、メチル基であることが好ましい。

【0043】(i)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して、ケイ素原子に結合した水素原子が0.5～5個になる量である。この値が0.5個未満では、架橋が少なく機械的強度が弱くなり、5個を超

えると、硬化後の物性の変化が大きくなる。

【0044】本発明に用いられる(ii)成分は、(A)成分中のアルケニル基と(i)成分中のケイ素原子に結合した水素原子との間の付加反応により、本発明の発泡材を硬化させるために用いられる触媒である。これには、塩化白金酸、アルコールと塩化白金酸から得られる錯体、白金オレフィン錯体、白金ケトン錯体、白金ビニルシロキサン錯体のような白金化合物が使用できる。この(ii)成分は、触媒としての必要量が用いられ、この量は(A)成分に対して、白金原子に換算して、通常0.1～1,000ppmとなる量であり、好ましくは0.5～200ppmになる量である。0.1ppm未満では、触媒濃度が低いので、硬化が不十分となる。また1,000ppmを越えて配合しても、それ以上の効果はなく、(ii)成分が貴金属を含み、一般に高価であるために、経済的に好ましくない。

【0045】本発明に用いられる(B2)成分は、有機過酸化物であって、熱分解によりラジカルを発生し、該ラジカルが、(A)成分中のR¹をはじめとする有機基を攻撃して、炭素鎖による架橋を形成させるものである。

【0046】(B2)成分としては、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-トリルペルオキシドのようなアシル系ペルオキシド；ジ-tert-ブチルペルオキシド、クミル-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキサンのようなアルキル系ペルオキシド；tert-ブチルペルオキシベンゾアート、tert-ブチルペルオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノアート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカルボナートのようなペルオキシエステル；1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタールなど、各種の有機過酸化物が用いられ、特に低い圧縮永久ひずみを与えることから、クミル-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシドおよび2,5-ジメチル-2,5-ジ-tert-ブチルペルオキシヘキサンが好ましい。これらの有機過酸化物は、1種でも、2種以上を併用しても差支えない。

【0047】(B2)成分の配合量は、架橋反応が十分に行われ、また発泡体の耐熱性や物理的性質を損ねないことから、(A)成分100重量部に対して0.01～10重量部の範囲が好ましく、0.1～5重量部がさらに好ましい。

【0048】本発明に用いられる(C)成分は、吸水性ポリマー粉末であり、(D)成分である水を吸収して膨潤した状態で配合され、水を発泡材の系中に均一に細かく分散させるのに有効である。該(C)成分は、これを配合した発泡材を型成形する際に、成形温度で、および／または成形後の加熱工程における加熱温度で、水を放

部を越えても効果は変わらない。

【0059】(D)成分は水であり、(C)成分に吸収された形で配合される。(D)成分は、たとえば(C)成分を(D)成分中に浸漬することにより、(C)成分に吸収された形で発泡材に均一に分散し、型成形または成形後の加熱で揮発して、均一に分散した均質なセルを残すために配合されるもので、(ii)成分のヒドロシシル基との反応によって水素を発生させるためのものではない。(D)成分の配合量は、多いほど高い発泡倍率が得られるが、(A)成分100重量部に対して0.5～500重量部の範囲から選択され、発泡倍率と機械的強度の兼ね合いから、10～300重量部が好ましい。0.5重量部未満では、発泡体を得られず、500重量部を越えて配合すると、発泡体の機械的強度が大幅に低下する。

【0060】また、特に(C)成分に(D)成分、すなわち水を多量に吸収させて用いるときは、(C)成分の吸水した状態を安定に保ち、かつ吸水した(C)成分の系中への分散を助けるために、(E)成分として界面活性剤を配合することが好ましい。(E)成分は、用いる水の中に溶解および／または分散させて(C)成分を浸漬する、ならびに／あるいは(C)成分に水を吸収させた後に、(C)成分に吸収させて配合することが好ましい。なお、(E)成分を(C)成分に吸収させるには、たとえば、(C)成分を常温で液状の(E)成分中、または加温して液状にした常温で固体の(E)成分中に浸漬することによって行うことができる。(E)成分としては、グリセリン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、スクロース脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック共重合体、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドのようなノニオン系界面活性剤；ポリシロキサン・ポリオキシエチレングラフト共重合体のようなシリコン系界面活性剤；第四級アンモニウム塩のようなカチオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩のようなアニオン系界面活性剤が例示され、1種を用いても、2種以上を併用してもよい。用いる界面活性剤のHLB値(2種以上を併用するときは、その重量平均HLB値)が、5～14のものが好ましい。(B)として(B1)を用いる場合には、(E)成分は、(ii)成分の触媒活性を阻害しないものを選択しなければならない。これらのうち、ノニオン系またはシリコン系の界面活性剤が好ましい。

【0061】(E)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、0.1～5重量部がさらに好ましい。10重量部を越えると、発

泡体の機械的強度が低下する。

【0062】本発明のポリオルガノシロキサン発泡材に、本発明の目的を損なわないかぎり、必要に応じて、希釈剤として、(A)成分や(i)成分に該当しないポリオルガノシロキサン、たとえば末端をトリオルガノシリル基やシラノール基で閉塞されたポリオルガノシロキサンを配合することができる。また、必要に応じて、煙霧質シリカ、沈殿シリカ、石英粉末、けいそう土、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム、マイカ、クレイ、炭酸カルシウム、グラファイトの1種または2種以上の充填剤や顔料を配合することができる。これらの充填剤は、そのまま用いてもよく、疎水化などのために表面処理を行ってもよい。また、発泡体に導電性を付与するために、カーボンブラック、導電性金属化合物、金属などの導電性充填剤を配合してもよい。さらに、カーボンブラック、二酸化チタン、炭酸亜鉛、炭酸マンガンのような難燃化剤；水酸化セリウムのような耐熱性向上剤など；また付加反応によって硬化させる系では、アセチレンアルコール類、たとえば3-メチルー1-ブチン-3-オール、1-エチニル-1-ヘキサノールのような付加反応の反応抑制剤を配合することができる。

【0063】本発明の発泡材は、あらかじめ(D)成分を吸収して膨潤した(C)成分を、(A)成分、(B)として架橋機能に応じて選択された成分、および必要に応じて配合される他の成分を、発泡材の形状に応じて、混練機、ミキサー、ロールなどの混合手段を用いて混合することによって調製することができる。調製された発泡材の保存安定性によっては、(i)成分またはそれを含む配合物を、(ii)成分またはそれを含む配合物と別途に保存して、型成形の直前に両者を混合してもよく、また(B2)成分またはそれを含む配合物を、(A)成分またはそれを含む配合剤と別途に保存して、型成形の直前に両者を混合してもよい。混合温度は、(D)成分が揮発しない範囲であれば特に限定されないが、作業性を考慮して、一般に0～60℃、好ましくは20～30℃である。

【0064】本発明の発泡体は、本発明の発泡材を、型成形する工程を含む製造方法により、硬化および発泡させて製造される。型成形としては、射出成形、トランスファー成形、プレス成形など、発泡材の性状や目的物の形状に応じて、任意の方法を選択することができる。型成形の方法としては、量産が容易なことから、射出成形が好ましく、(A)成分として液状の、好ましくは平均重合度が100～2,000のポリオルガノシロキサンを用いる液体射出成形が特に好ましい。

【0065】型成形を、(1)成形条件における水の揮発温度以上で、かつ発泡材の硬化温度で行うことにより、成形と同時に硬化・発泡を行ってもよく、(2)型成形工程を、常温ないし若干の加温により、発泡材が固

体になる程度の部分架橋ないし完全な硬化を行い、次に、加熱工程によって発泡させるとともに、成形の際に部分架橋にとどめた場合は、さらに架橋を進めて硬化を完成させてもよい。(1)の方法の場合の成形温度は、発泡材の架橋機構および(ii)成分または(B2)成分の種類と量に応じて、通常150~280℃の範囲で任意に選択することができるが、好ましくは150~200℃である。(2)の方法の場合、型成形温度は、50~180℃が好ましく、加熱工程の加熱温度は、通常100~350℃の範囲で任意に設定できるが、好ましくは120~300℃であり、下記を除いてさらに好ましくは180~250℃である。この場合、条件に応じて、型成形工程で発泡が行われることもあり、型成形では単に硬化反応が部分的にまたは完全に進行し、加熱工程ではじめて水の揮発による発泡が行われることもある。

【0066】なお、(C)成分として、前述のN-ビニルカルボン酸アミド系架橋ポリマーを用いるとき、加熱工程において220~350℃、好ましくは230~300℃に加熱すると、圧縮永久ひずみの小さい発泡体が得られる。このことは、水の分散性をよくするための(E)成分として、ノニオン系界面活性剤のような、圧縮永久ひずみに影響を与える成分を配合した場合に、特に顕著な効果がある。

【0067】(2)のような2段法の利点は、成形条件と発泡条件を別途に設定することにより、より均質な発泡体が得られることである。

【0068】

【実施例】以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに説明する。これらの例において、部はすべて重量部を表し、粘度は25℃における粘度を表す。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0069】本発明の実施例および比較例に、(A)成分および(B)の(i)成分として、下記のシロキサン単位および粘度を有する鎖状ポリシロキサンを用いた。以下の記載で、複数の中間シロキサン単位を有するものは、いずれもランダム共重合体であり、その構造式は、ブロック共重量体を表すものではなく、単にシロキサン単位の数を示したものである。

【0070】A-1：両末端がジメチルビニル基で封鎖され、中間単位がジメチルシロキサン単位からなるポリジオルガノシロキサン、粘度10Pa s(平均重合度850、ビニル基含有量0.14重量%)；

A-2：両末端がジメチルビニル基で封鎖され、中間単位中、ジメチルシロキサン単位が95モル%、ジフェニルシロキサン単位が5モル%のポリジオルガノシロキサン、粘度3Pa s；

B-1：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、中間単位としてジメチルシロキサン単位とメチルヒドロジ

エンシロキサン単位を含み、ケイ素原子に結合した水素原子が0.8重量%であるポリメチルヒドロジェンシロキサン、粘度60mm²/s；

B-2：両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、中間単位がメチルヒドロジェンシロキサン単位からなるポリメチルヒドロジェンシロキサン、粘度25mm²/s。

【0071】また、(ii)成分として、下記の白金化合物を用いた。

P-1：塩化白金酸と1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンから得られた錯体。

【0072】(C)成分として、下記の吸水性ポリマーを用いた。

C-1：デンブン・アクリル酸グラフト共重合体の部分ナトリウム塩、中心粒子径20~50μm、平均粒子径35μm；

C-2：ポリアクリル酸の部分ナトリウム塩、平均粒子径40μm；

C-3：N-ビニルアセトアミド系架橋ポリマー、平均粒子径30μm。

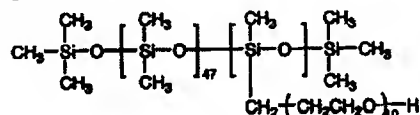
【0073】(E)成分として、下記の界面活性剤を用いた。

E-1：ポリオキシエチレンラウリルエーテル(HLB：9.6)；

E-2：下記の平均構造式を有するポリシロキサン・ポリオキシエチレンブロック共重合体(HLB：7.0)。

【0074】

【化9】



【0075】実施例および比較例によって得られた発泡体について、次の評価を行った。

(1)硬さ：硬化物の中央部および端から2cmの部分(以下、端部という)の硬さを、JIS K 6249におけるタイプEデュロメータによって測定した。

(2)発泡倍率および発泡の均一性：中央部および端部をそれぞれ切り取って、発泡倍率を測定した。表1に示す発泡倍率は、中央部の値である。また、中央部/端部の発泡倍率の比を求めた。

(3)セルの平均径：中央部のセルの平均径を、光学顕微鏡を用いて測定した。

【0076】実施例1~4

ポリジオルガノシロキサンA-1の100部に、比表面積が190m²/gの沈殿シリカ30部を加え、ついで混練機で攪拌しながらヘキサメチルジシラザン3部と水1部を加えて、室温で1時間混合した後、減圧下に150℃で、さらに1時間の熱処理を行うことにより、沈殿シリカの表面の疎水化処理を行い、マスターバッチを得

表 1

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
組成[部]								
A-1	100	100	100	100	100	100	100	-
A-2	-	-	-	-	-	-	-	100
B-1	1.3	1.3	1.3	1.3	-	1.3	1.3	-
B-2	-	-	-	-	-	-	-	20
F-1	0.6	0.6	0.6	0.6	-	0.6	0.6	0.3
tert-ブチルペルオキシ イソプロピルカルボネート	-	-	-	-	0.5	-	-	-
C-1	0.5	0.5	1.0	0.5	0.5	-	-	-
水	75	75	100	75	75	100	100	2.5
n-プロパノール	-	-	-	-	-	-	-	2.5
B-1	-	1.5	2.5	-	-	-	2.5	-
B-2	-	-	-	1.5	-	-	-	-
沈殿シリカ	30	30	30	30	30	30	30	-
懸濁質シリカ	-	-	-	-	-	-	-	15
1-メチル-2-ピロリジン ヘキサノール	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-
評価結果								
硬さ (JIS B) 中央部	35	34	25	35	40	-	37	26
端 部	35	34	25	35	40	-	43	34
発泡倍率[X] 中央部	160	160	200	160	160	-	150	200
発泡の均一性 ^{*1}	1.05	1.02	1.03	1.02	1.06	-	2.2	1.8
セルの平均径 ^{*2} [μm]	500	300	200	250	500	-	2,000	700

(注) * 1 : 発泡倍率の比 (中央部/端部)

* 2 : 光学顕微鏡による観察

【0087】(C) 吸水性ポリマーとして、C-1の代わりにC-2またはC-3を用い、表2に示す配合比による以外は、実施例1と同様にして、発泡材を調製した。得られた発泡材を用いて、注型、硬化後の加熱を、実施例6および7ではそれぞれ200℃と250℃、実施例8では250℃でそれぞれ4時間行った以外は、実

施例1と同様にして発泡体を作製し、評価を行った。圧縮永久ひずみの測定は、JIS K6249に基づき、180℃で22時間の圧縮加熱によって行った。結果は、表2に示すとおりであった。

【0088】

【表2】

表2

		実施例				
		6		7		8
組成[部]						
A-1		100		100		100
B-1		1.3		1.3		1.3
P-1		0.6		0.6		0.6
C-2		3.0		-		-
C-3		-		3.0		1.5
水		100		100		80
1-エチル-1-シクロヘキサノール		0.6		0.6		0.6
B-1		1.6		1.6		1.5
表面処理剤(珪素シリカ)		15		15		15
Fe ₂ O ₃		3		3		3
成形後の加熱						
温度 [℃]		200	250	200	250	250
時間 [h]		4	4	4	4	4
長さ (115 μ)	中央部	26	20	28	27	35
	端部	25	20	28	27	25
発泡倍率 [X]	中央部	200	200	200	200	180
発泡の均一性 ^{*1}		1.01	1.02	1.01	1.01	1.01
セルの平均径 ^{*2} [μm]		150	150	140	140	200
圧縮永久ひずみ [X] (180℃, 22h)		60	40	65	8	10

(注) *1: 発泡倍率の比(中央部/端部)

*2: 光学顕微鏡による観察

【0089】この結果、吸水性ポリマーとしてC-3を用いた実施例6および7で得られた発泡材から、250℃で加熱する工程を経ることにより、優れた圧縮永久ひずみ特性を有する発泡体を得られた。

【0090】

【発明の効果】本発明のポリオルガノシロキサン発泡材は、発泡の際に毒性の高い副生成物を発生する成分を含まず、しかも、これを用いて、内部から表面付近に至る均質で微細なセルを有するシリコン発泡体を得ることができる。また、気化による発泡に用いる水は、気化熱が高いので、型成形による発泡の制御が容易である。さらに、発泡を成形後の加熱工程によって行うことも可能で、均質なセルを有する発泡体を容易に得ることができる。

【0091】このようにして得られた本発明の発泡体は、シリコンの耐熱性、耐寒性、耐湿性、触感、安全性などの特徴を生かした、柔軟で高機能の断熱材、吸音材、防振剤、クッション、スポンジロール(たとえば、

OA機器用の定着ロール、クリーニングロール、カーボンブラックを配合した導電性の帯電ロール、現像ロール、転写ロール、トナー供給ロール、静電クリーニングロールなど)、パッキン、ガスケット、パッド、気密シール材などの用途、とりわけ、使用中に高温にさらされる用途の発泡体などに好適である。さらに、本発明のポリオルガノシロキサン発泡材およびそれを用いて製造された本発明の発泡体は、射出成形のような量産に適した成形方法に適合するので、柔軟性に富み、熱伝導率が低いことを利用した通常のスポンジロール、ならびにトナーの制御や帯電防止に有用な導電性スポンジロールの製造に、きわめて好適である。

【0092】吸水性ポリマーとして、N-ビニルカルボン酸アミド系架橋性ポリマーを用い、220℃以上の加熱工程を経て作製された発泡体は、上記の特徴に加えて優れた高温圧縮永久ひずみ特性を有するので、OA機器の定着ロールなど、高温で圧力がかかる用途に特に適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 0 8 L	83/07	C 0 8 L	83/07
	101/12		101/12
// B 2 9 K	83:00	B 2 9 K	83:00
	105:04		105:04

(72)発明者 太田代 幸樹
東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイ
ー東芝シリコン株式会社内

Fターム(参考) 4F074 AA53 AA91 AA95 AA98 AB01
AC11 AD08 AE01 AG20 BA34
CA24 CC04Y DA32 DA39
DA40 DA45 DA57
4F206 AA33 AB02 AG20 JA04 JQ81
4J002 BJ003 CP042 CP141 DD076
DE027 EK036 EK046 EK056
EK066 EZ006 FD146 FD327
GC00 GJ00 GL00 GQ00